

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294723

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L 51/04

C08K 5/523

C08K 5/529

(21)Application number : 2000-114931

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 17.04.2000

(72)Inventor : YAMANAKA KATSUHIRO
TAKEYA YUTAKA

(54) FLAME-RETARDED STYRENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a styrene resin composition that has excellent heat resistance, good impact resistance and high flame retardance.

SOLUTION: This flame-retarded styrene resin composition comprises 100 pts.wt. of (A) a rubber-modified styrene resin (component a) having a reduced viscosity of 0.40-1.50 dL/g, the viscosity being determined according to the method described in the text of specification and 1-70 pts.wt. of (B) a flame retardant (component b) composed of (B-1) a specific cyclic phosphoric ester compound (component b-1) and (B-2) a specific organophosphoric ester compound (component b-2), wherein the weight ratio of component b-1 to component b-2 is 5:95 to 95:5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294723

(P2001-294723A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース* (参考)

C 0 8 L 51/04

C 0 8 L 51/04

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/523

C 0 8 K 5/523

5/529

5/529

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-114931(P2000-114931)

(22) 出願日 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

(71) 出願人 000213888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 山中 克浩

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

Fターム (参考) 4J002 BN141 BN151 BN161 EW046

EW047 EW086 FD136 FD137

GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 難燃性スチレン系樹脂組成物

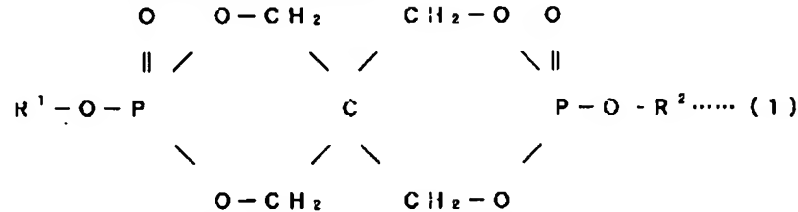
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、耐衝撃性の良好な、高い難燃性を有するスチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 本文記載の方法で測定された還元粘度が0.40~1.50dl/gであるゴム変性スチレン系樹脂100重量部(a成分)、(B)(B-1)特定の環状リン酸エステル化合物(b-1成分)および(B-2)特定の有機リン酸エステル化合物(b-2成分)よりなり、b-1成分とb-2成分との割合が重量比で5:95~95:5である難燃剤1~70重量部(b成分)からなる難燃性スチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 本文記載の方法で測定された還元粘度が0.40～1.50 dl/gであるゴム変性スチレン系樹脂100重量部(a成分)、(B) (B-1) 下記式(1)で表わされる環状リン酸エステル化合物(b-1成分)および(B-2) 下記式(3)で表わさ

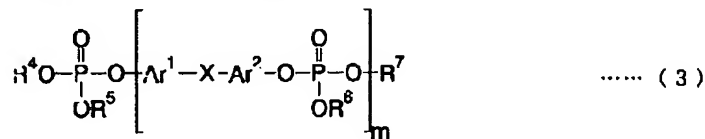


(式中、R¹およびR²は、同一または異なっているいてもよく、下記式(2)で表される1価の芳香族基である。)

【化2】



(式中、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基およびトリアジル基から



(式中、mは1～5の整数であり、R⁴、R⁵、R⁶、及びR⁷は同一または異なっているいてもよく、下記式(4)で表される1価の芳香族基である。また、Ar¹及びAr²は同一または異なっているいてもよく、炭素数3～14のアリーレン基を示し、炭素数3～14の芳香族基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14の芳香族基、酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数3～14の芳香族基または酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を置換基に有しているてもよい。また、Xは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基を示す。)

【化4】



(式中、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、nは0～5の整数である。R¹⁰はそれぞれが同一であっても異なっているいてもよく、Ar上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合しているてもよく、メチ

れる有機リン酸エステル化合物(b-2成分)よりなり、b-1成分とb-2成分との割合が重量比で5:95～95:5である難燃剤1～70重量部(b成分)からなる難燃性スチレン系樹脂組成物。

【化1】

選択されるいずれか一つの基を表し、lは0～5の整数である。R³はそれぞれが同一であっても異なっているてもよく、Ar上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合しているてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのArへの結合基が、酸素原子、硫黄原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14のアリール基を示す。)

【化3】

ル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのArへの結合基が、酸素原子、硫黄原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14のアリール基を示す。)

【請求項2】 a成分のゴム変性スチレン系樹脂は、JIS K-7210に従って、温度230℃、荷重37.3Nの条件で測定したMFR値が1～15 g/10 minである請求項1記載の難燃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 a成分のゴム変性スチレン系樹脂が、その樹脂中に、ゴム状重合体成分を1～10重量%含む樹脂である請求項1記載の難燃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 b-2成分の有機リン酸エステル化合物は、前記式(3)において、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基、o-トルエニル基、p-トルエニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ビフェニル基またはベンジルフェニル基であり、Ar¹およびAr²がフェニレン基、ナフチレン基、メチルフェニレン基、2,5-ジメチルフェニレン基であり、Xが単結合、酸素原子、硫黄原子、イソプロピリデン基、メチレン基、シクロヘキシレン基、フェニルエチレン基またはジフェニルメチレン基である請求項1記載の難燃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 a成分のゴム変性スチレン系樹脂の荷重

たわみ温度 x (°C) と a 成分および b 成分からなるスチレン系樹脂組成物の荷重たわみ温度 y (°C) との関係において、式 $\{(x-y)/x\} \times 100$ (%) で示される荷重たわみ温度低下率が20%以下である請求項1記載の難燃性スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れ、耐衝撃性の良好な、高い難燃性を有するスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は耐衝撃性に優れ、さらに成形性も優れていることから、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品など多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のために、その用途は制限されている。スチレン系樹脂の難燃化の方法としてはハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、製品の安全性を高める為にオフィスオートメーション機器や、家電製品の成形品には、アメリカの規格であるアンダーライターズラボラトリー (UL) 社のサブジェクト94にもとづく難燃試験の規制が年々厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。

【0003】従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えばスチレン系樹脂、メラミン等の窒素化合物、ポリオールおよび有機リン酸エステルからなる樹脂組成物 (特開平4-117442号公報) や特定平均ゴム粒子径のゴム変性スチレン樹脂とハロゲン系難燃剤からなる着火溶融滴下型自己消炎性スチレン系樹脂組成物 (特公平6-43542号公報) が知られている。しかしながら、これらの公報の樹脂組成物は難燃性が充分ではなく、その使用範囲が限られるという問題があった。

【0004】さらに、近年、ハロゲンを含有する有機化合物が、環境に悪影響を及ぼすという報告がなされ、欧州を中心としてノンハロゲン化の動きが盛んになってきた。難燃剤においてもノンハロゲン系の需要が高まり、各樹脂に対するノンハロゲン系難燃剤の開発が盛んに行われるようになった。ところが、スチレン系樹脂のノンハロゲン難燃化に関しては、これまでは、その易燃性から困難とされてきた。

【0005】かかる分野の公知技術として、特開平8-176396号公報や特開平8-120152号公報では特定のゴム変性スチレン系樹脂とリン系難燃剤との樹脂組成物が開示され、具体的には、リン系難燃剤としてトリフェニルホスフェート及びその誘導体や赤リンが使

用され、溶融滴下自己消火性の難燃性が発現することが示されている。しかしながら、トリフェニルホスフェート及びその誘導体は、その可塑効果によって流動性を上げ、着火溶融滴下を容易にし、難燃性を発現したものであり、かかる樹脂組成物は、耐熱性が著しく低下し、実用性に乏しいという欠点がある。赤リンを用いた場合は、樹脂組成物の押出成形時に有毒なホスフィンガスが発生し易く、赤リンの取り扱いが難しい等の問題があり、また得られる樹脂組成物が赤リン特有の褐色になり、その使用範囲が限られるという欠点がある。

【0006】また、特開平8-311278号公報では、ゴム変性スチレン系樹脂、有機リン化合物単量体と有機リン化合物縮合体およびシリコンオイルからなり、該有機リン化合物中に上記単量体を50~100重量%含むことを特徴とする溶融滴下自己消火性スチレン系難燃樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる樹脂組成物も耐熱性に劣り、実用性に乏しいという欠点がある。

【0007】このように、従来のゴム変性スチレン系難燃樹脂組成物においては、難燃性は達成されるけれども耐熱性に劣り、殊にOA機器ハウジング等の高い耐熱性を要求される用途に使用することは困難であり、その改善が求められている。

【0008】

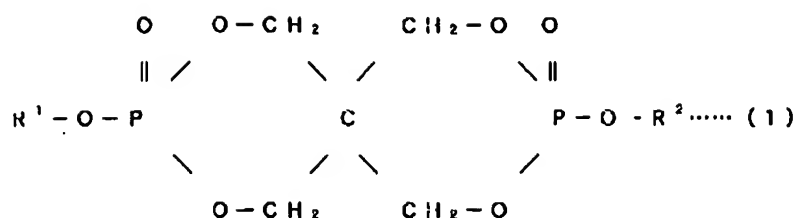
【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、耐衝撃性の良好な着火溶融滴下型の難燃性能を持つゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明者は、前記目的を達成するために、鋭意検討した結果、還元粘度が特定のものであるゴム変性スチレン系樹脂に、特定の環状リン酸エステル化合物および特定の有機リン酸エステル化合物を特定量配合することにより、殊に耐熱性に優れ、耐衝撃性および難燃性の良好な樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、(A) 本文記載の方法で測定された還元粘度が0.40~1.50 dl/gであるゴム変性スチレン系樹脂100重量部 (a成分)、(B) (B-1) 下記式(1)で表わされる環状リン酸エステル化合物 (b-1成分) および (B-2) 下記式(3)で表わされる有機リン酸エステル化合物 (b-2成分) よりなり、b-1成分とb-2成分との割合が重量比で5:95~95:5である難燃剤1~70重量部 (b成分) からなる難燃性スチレン系樹脂組成物。

【0010】

【化5】



【0011】(式中、R¹およびR²は、同一または異な
っていてもよく、下記式(2)で表される1価の芳香族
基である。)

【0012】

【化6】

 (R^3)

..... (2)

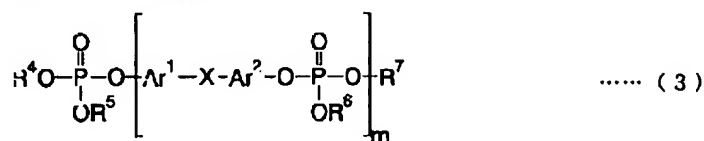
- A r

【0013】（式中、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基およびトリア

ジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、1は0～5の整数である。 R^3 はそれぞれが同一であっても異なってもよく、 A_r 上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはその A_r への結合基が、酸素原子、硫黄原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14のアリール基を示す。）

【0014】

【化7】



【0015】式中、 m は1～5の整数であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は同一または異なっているもよく、下記式(4)で表される1価の芳香族基である。また、 Ar^1 及び Ar^2 は同一または異なっているもよく、炭素数3～14のアリーレン基を示し、炭素数3～14の芳香族基、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14の芳香族基、酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数3～14の芳香族基または酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を置換基に有していてもよい。また、 X は単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 CO 又は COO 基を示す。)

【0016】

【化8】

 $(R^{10})_R$

..... (4)

- Ar

【0017】(式中、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基を表し、nは0～5の整数である。R¹⁰はそれぞれが同一であっても異なってもよく、Ar上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはそのArへの結合基が、酸素原子、硫黄原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3～14のアリー

ル基を示す。)

【0018】本発明のa成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂は主に芳香族ビニル系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体混合物を加えて公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

【0019】前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（アクリロニトリルーブタジエン）等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレンープロピレンジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0020】上記ゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分である芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

【0021】上記ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体成分は、好ましくは1～10重量%、より好ましくは2～8.5重量%であり、芳香族ビニル系重合体成分は、好ましくは99～90重量%、より好ましくは98～91.5重量%である。この範囲内では得られる樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性および剛性のバランスが向上し、また、不飽和結合が少なく酸化され難くなり熱安定

性に優れるため好ましい。

【0022】本発明におけるゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/C (0.5 g/dlのトルエン溶液を30℃で測定)は、0.40~1.50 dl/gであり、好ましくは0.45~1.20 dl/gであり、より好ましくは0.60~1.00 dl/gである。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/C に関する上記条件を満たすための手段としては、重合開始材料、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。還元粘度が高くなると耐衝撃性に優れる。

【0023】また、上記ゴム変性スチレン系樹脂のMFR値は1~15 g/10minが好ましく、2~10 g/10minがより好ましい。かかる範囲のMFR値を有するゴム変性スチレン系樹脂を使用することにより得られる樹脂組成物の耐熱性が良好となり好ましい。また、上記範囲のMFR値を有するゴム変性スチレン系樹脂は、前記式(1)で表される環状リン酸エステル化合物単独で難燃性を達成するには配合量が多量必要となり、前記式(3)で表される有機リン酸エステル化合物と組み合わせて使用することにより少量で難燃性が達成され、さらに耐熱性、耐衝撃性に優れるため特に好ましく使用される。このMFR値はJIS-K7210で規定される測定法に準じて、230℃、荷重37.3N (3.8 kgf)の条件で求めたものである。

【0024】本発明において、b成分として使用する難燃剤は、上記式(1)で表される環状リン酸エステル化合物(b-1成分)および上記式(3)で表される有機リン酸エステル化合物(b-2成分)である。かかる難燃剤を併用して使用することにより、難燃性、耐熱性および耐衝撃性に優れたスチレン系樹脂組成物を得ることができる。

【0025】b-1成分の環状リン酸エステル化合物は、前記式(1)において、 R^1 および R^2 は、同一または異なってもよく、前記式(2)で表される1価の芳香族基であり、前記式(2)において、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基、好ましくはフェニル基を表し、1は0~5、好ましくは0~4の整数であり、 R^3 はそれぞれが同一であっても異なってもよく、Ar上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル(異性体を含む)、ブチル(異性体を含む)もしくはそのArへの結合基が、酸素原子、イオウ原子または炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3~14、好ましくは炭素数6~14のアリール基である。

【0026】上記式(1)中、 R^1 および R^2 の好ましい具体例としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等

が挙げられ、特にフェニル基が好ましい。

【0027】かかる環状リン酸エステル化合物は、基本的に隣接ジオール骨格にオキシ3塩化リンを反応させしめる後に、適宜フェノール性水酸基を反応させることによって得られる。かかる反応は、例えば、特開平9-183786号公報に開示されている手法、或いは、R. M. McConnell等、J. Org. Chem.、24巻、630~635ページ(1959)に記載されている手法が採用される。

【0028】具体的に、本発明で使用されるかかる環状リン酸エステル化合物は、ペンタエリスリトールにオキシ3塩化リンを反応させた後、例えばフェノール、2,5-ジメチルフェノール、クレゾール等を反応させる事によって得られる。或いは、事前に、オキシ3塩化リンの塩素の一部をこれらのフェノール類で変成した後に、同じように反応させることも可能である。

【0029】b-2成分の有機リン酸エステル化合物は、前記式(3)において、式中、mは1~5の整数であり、mの値の異なる化合物の混合物でもよく、mは1~3の整数が好ましく、mは1がより好ましい。

【0030】 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は同一または異なってもよく、前記式(4)で表される1価の芳香族基である。前記式(4)において、Arはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基およびトリアジル基から選択されるいずれか一つの基、好ましくはフェニル基を表し、nは0~5、好ましくは0~4の整数であり、 R^1 はそれぞれが同一であっても異なってもよく、Ar上の酸素原子を介してリン原子に結合している部分以外のどの部分に結合していてもよく、メチル、エチル、プロピル(異性体を含む)、ブチル(異性体を含む)もしくはそのArへの結合基が、酸素原子、イオウ原子または炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3~14、好ましくは炭素数6~14のアリール基である。

【0031】前記式(3)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 の好ましい具体例としては、フェニル基、o-トルエニル基、p-トルエニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ビフェニル基またはベンジルフェニル基等が挙げられ、なかでもフェニル基及び2,6-ジメチルフェニル基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。

【0032】また、前記式(3)において、 Ar^1 及び Ar^2 は同一または異なってもよく、炭素数3~14のアリーレン基を示し、炭素数3~14の芳香族基、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数3~14の芳香族基、酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数3~14の芳香族基または酸素原子あるいは硫黄原子を介する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を置換基に有していてもよい。

【0033】前記式(3)中、 Ar^1 及び Ar^2 の好ましい具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、メチルフェニレン基、2,5-ジメチルフェニレン基が挙げられ、なかでもフェニレン基が好ましい。

【0034】また、前記式(3)において、Xは単結合、炭素原子数1~20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、 SO_2 、CO又はCOO基である。Xの好ましい具体例としては、単結合、酸素原子、硫黄原子、イソプロピリデン基、メチレン基、シクロヘキシレン基、フェニルエチレン基およびジフェニルメチレン基が挙げられ、イソプロピリデン基、メチレン基、シクロヘキシレン基が好ましく、特にイソプロピリデン基が好ましい。

【0035】前記式(3)において、(Ar^1-X-Ar^2)単位的具体例として、 $HO-Ar^1-X-Ar^2-OH$ で示される化合物で表すと、例えば4,4'-ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 α, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールF、ビスフェノールE、ビスフェノールMが好ましく、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールFがより好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0036】本発明に用いるb-2成分の有機リン酸エステル化合物として特に好ましいものは、ビスフェノールA-ビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールA-ビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)]ホスフェート、ビスフェノールF-ビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールZ-ビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールC-ビス(ジフェニル)ホスフェートが挙げられ、特にビスフェノールA-ビス(ジフェニル)ホスフェートが好ましい。

【0037】上記ゴム変性スチレン系樹脂100重量部(a成分)に対して、上記環状リン酸エステル化合物(b-1成分)および上記有機リン酸エステル化合物

(b-2成分)からなる難燃剤(b成分)の配合量は1~70重量部であり、より好ましくは2~55重量部、さらに好ましくは3~35重量部である。1重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、70重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性、特に耐衝撃性低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

【0038】また、上記b-1成分とb-2成分との割合が重量比で5:95~95:5であり、好ましくは30:70~92:8であり、より好ましくは50:50~90:10である。かかる範囲内で上記難燃剤を併用することにより、得られる樹脂組成物は、難燃性、耐熱性および耐衝撃性に優れることとなる。

【0039】一般に、ゴム変性スチレン系樹脂に有機リン化合物を配合することにより、耐熱性(荷重たわみ温度)が大幅に低下することが知られている。しかしながら、本発明により得られた樹脂組成物は、使用するゴム変性スチレン系樹脂からの荷重たわみ温度低下率が好ましくは20%以下であり、より好ましくは16%以下であり、かかる低下率の範囲では実用上大きな欠点となり得ず、ゴム変性スチレン系樹脂本来の高い耐熱性を保持することを特徴とする。ここで、かかる荷重たわみ温度低下率は、a成分のゴム変性スチレン系樹脂の荷重たわみ温度 $x(^{\circ}C)$ とa成分およびb成分からなるスチレン系樹脂組成物の荷重たわみ温度 $y(^{\circ}C)$ との関係において、 $\{(x-y)/x\} \times 100(\%)$ の計算式で算出される。また、本発明の樹脂組成物は、ASTM-D648に準拠した方法で1/4インチ試験片を用いて荷重1.81MPa(18.5kgf/cm²)で測定した荷重たわみ温度の値が、好ましくは64~75 $^{\circ}C$ の範囲である。

【0040】本発明の難燃性スチレン系樹脂組成物には、種々の難燃助剤、例えばシリコンオイルなどを配合しても良い。かかるシリコンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、あるいはそれらの任意の共重合物、混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8~5000センチポイズ(25 $^{\circ}C$)、より好ましくは10~1000センチポイズ(25 $^{\circ}C$)、さらに好ましくは50~500センチポイズ(25 $^{\circ}C$)であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコンオイルの配合量は、上記ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0041】また、本発明の難燃性スチレン系樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、ガラス繊維、炭素繊維などの補強

繊維、タルク、マイカ、ワラストナイトなどの充填剤、顔料などの着色剤などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類に応じて適当に選択できる。

【0042】本発明の難燃性スチレン系樹脂組成物は、通常a成分、b成分および必要に応じてその他の成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、熔融混合される。混練機としては、種々の熔融混合機、例えば、ニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機などを用いてかかるスチレン系樹脂組成物を150〜250℃、好ましくは170〜220℃程度の温度で熔融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

【0043】本発明の難燃性スチレン系樹脂組成物は、殊に耐熱性が良好であり、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品などの種々の成形品を成形する材料として有用である。このような成形品は慣用の方法、例えばペレット状の難燃性スチレン系樹脂組成物を射出成形機により、例えば160〜220℃程度のシリンダー温度で射出成形することにより製造できる。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

【0045】(1) 難燃性 (UL-94 評価)

難燃性は厚さ1/8インチのテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が30秒以内で、滴下して消火するものがV-2であり、この評価基準以下のものをnot Vとした。

【0046】(2) 還元粘度 η_{sp}/C

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、4000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出し、メタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂、0.1gをトルエンに溶解し、0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlを毛細管径約0.3mmであるオストワルド型粘度計に入れ、30℃でこの溶液の流下秒数 t_1 を測定した。一方、同じ粘度計でトルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。このときトルエンの流下秒数 t_0 は240秒程度になる。

$\eta_{sp}/C = (t_1/t_0 - 1)/C$ (C: ポリマー濃度 g/dl)

【0047】(3) ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状

重合体成分量

核磁気共鳴測定装置 (バリアン製、UNITY300) により水素原子の核磁気共鳴を測定し、スチレンユニットと、ブタジエンユニットのモル比よりゴム状重合体成分量を算出した。

【0048】(4) 荷重たわみ温度 (HDT)、荷重たわみ温度低下率

荷重たわみ温度は、ASTM-D648に準拠した方法により1/4インチ試験片を用いて荷重1.81MPa (18.5kgf/cm²) で測定した。また、荷重たわみ温度低下率は、使用したゴム変性スチレン系樹脂の荷重たわみ温度x (℃) とスチレン系樹脂組成物の荷重たわみ温度y (℃) を測定し、 $\{(x-y)/x\} \times 100$ (%) の計算式により算出した。

【0049】(5) MFR 値

JIS-K7210で規定される測定法に準じて、230℃、荷重37.3N (3.8kgf) の条件で求めた。

【0050】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(a成分) ゴム変性スチレン系樹脂

還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.96$ dl/g、ゴム状重合体成分7.9重量%、MFR 7.9g/10分であるゴム変性スチレン系樹脂 (以下HIPS-1と称する)

(b成分) 難燃剤

(b-1成分) 環状リン酸エステル化合物

ジフェニルペンタエリスリトールジホスフェート {前記式(1)でR¹およびR²がともにフェニル基である環状リン酸エステル化合物 (以下FR-1と称する)}

(b-2成分) 有機リン酸エステル化合物

ビスフェノールA-ビス (ジフェニルホスフェート)

{前記式(3)でAr¹及びAr²が1,4-フェニレン基であり、Xがイソプロピリデン基であり、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基であり、mが平均して約1である有機リン酸エステル化合物、大八化学工業 (株) 製CR-741 (以下FR-2と称する)}

(他の難燃剤) トリフェニルホスフェート (大八化学工業 (株) 製TPP、以下TPPと称する。)

【0051】[実施例1〜2、比較例1〜6] 表1記載の各成分を表1記載の量 (重量部) でタンブラーにて配合し、15mmφ二軸押出機 (テクノベル製、KZW15) にて樹脂温度180℃でペレット化し、得られたペレットを65℃の熱風乾燥機にて4時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機 ((株) 日本製鋼所製J75Si) にてシリンダー温度200℃で成形した。成形板を用いて評価した結果を表1に示した。

【0052】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂組成	樹脂成分	種類	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1
		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	難燃剤成分	種類	FR-1/FR-2	FR-1/FR-2	—	FR-2	FR-2	TPP	TPP	FR-2/TPP
		質量部	10/10	10/5	—	15	35	5	10	10/5
評価結果	難燃性(1/8インチ)		V-2	V-2	notV	notV	V-2	notV	V-2	notV
		°C	67.5	71.4	79.4	64.8	80.3	70.4	83.1	81.7
	CDT低下率	%	15.0	10.1	—	18.4	24.1	11.3	20.5	22.3

【0053】

【発明の効果】本発明は、難燃性、耐熱性および耐衝撃性に優れたスチレン系樹脂組成物を提供するものであり、この樹脂組成物はオフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品等の種々の成形品を成形する材料として有用であり、その奏する工業的效果は格別である。